Über die Energiebänder der Schichtengitter vom Wismut-Typ

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Ernst Behrens
aus Soest (Westfalen)

Göttingen 1960

6211/61

Referent: Prof. Dr. F. Hund

Korreferent: Prof. Dr. G. Lüders

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 12. 1960

Zeitschrift für Physik 161, 279—295 (1961)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

Über die Energiebänder der Schichtengitter vom Wismut-Typ*

Von

Ernst Behrens

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 14. Oktober 1960)

Die Struktur der Energiebänder beim Schichtengitter vom Wismut-Typ und bei einem zweidimensionalen Modell wurde im ganzen Bereich zwischen dem extremen Schichtengitter und dem kubischen Gitter in Blochscher Näherung studiert. Dabei ergab sich eine Kritik des Valenzstrichschemas und der Begriffe des „bindenden" und „lockernden" Bandes. Die schmale Bandüberlappung, die für viele charakteristische Eigenschaften der betreffenden Stoffe verantwortlich ist, konnte durch die gegenseitige Wechselwirkung der p-Funktionen erklärt werden.

I. Einleitung

Die Metalle der fünften Gruppe im Periodensystem der Elemente, Arsen, Antimon und Wismut, haben eine Gitterstruktur, die einen interessanten Übergangsfall zwischen zwei einfachen Gittern darstellt: dem kubischen Gitter und dem extremen rhomboedrischen Schichtengitter. Die Kohäsion der beiden Gitter ist von sehr verschiedener Art. Während das extreme Schichtengitter in erster Näherung als Valenzstruktur angesehen werden kann, in der jedes Atom drei Valenzarme betätigt, ist die Bindung im kubischen Gitter rein metallisch. Beim Übergang vom einen Extrem zum anderen ist also zu erwarten, daß ein bindendes und ein lockerndes Band, ursprünglich durch eine breite, den Isolator kennzeichnende Lücke getrennt, sich immer näher kommen, sich überlappen und schließlich irgendwie vereinigen. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Übergang in der Näherung stark gebundener Elektronen (Blochsche Näherung) verdeutlicht und die Grenze aufgezeigt, in der noch von einer Valenzstruktur gesprochen werden kann.

Ihrer Stellung zwischen Metall und Isolator verdanken die genannten Stoffe eine Reihe ausgefallener elektrischer und magnetischer Eigenschaften, die besonders bei Antimon und Wismut eingehend untersucht sind. Zur Beschreibung der gemessenen Eigenschaften wurden von verschiedenen Autoren für die Gestalt der Fermi-Fläche Modelle konstruiert, die sich zwar in Einzelheiten, vor allem in der Anzahl der freien

* D 7

Parameter, unterscheiden, im großen und ganzen aber das gleiche Bild ergeben: Ein nahezu mit Elektronen gefülltes und ein nahezu leeres Band überlappen in einem kleinen Bereich des Wellenzahlraumes, die effektive Anzahl der freien Elektronen ist also sehr gering (für Bi bei 4 °K etwa 10^{-5} pro Atom). Die Form der Überlappung ist im hohen Maße anisotrop und die Fermi-Fläche zum Teil stark gekrümmt. (In quadratischer Näherung heißt das: kleine effektive Massen.) — Es entsteht somit die Aufgabe, diese Eigenschaften der Funktion $E(\mathfrak{k})$ aus dem Gitterbau zu erklären. Das Wismut-Gitter, welches dem kubischen Gitter am nächsten verwandt ist, wurde von MORITA[1] und MASE[2] in der Näherung des fast kubischen Gitters behandelt. MORITA konnte für diesen Fall das Auftreten einer schmalen Bandüberlappung mit kleinen effektiven Massen erklären. Aber auch Antimon und Arsen zeigen ähnliche Eigenschaften wie Wismut, obwohl sich ihre Gitter nicht wenig vom kubischen unterscheiden (vgl. Tabelle). Es ist darum wünschenswert, die Bandstruktur auf dem ganzen Bereich zwischen dem kubischen und dem extremen Schichtengitter zu kennen. Es soll dabei untersucht werden, ob die

Tabelle. *Geometrische Daten der Schichtengitter*

	As	Sb	Bi	kub.
α	54,1°	56,6°	57,3°	60°
a'	7,8	8,5	9,0	
$d:d'$:	1 :1,25:	1 :1,16:	1 :1,12:	1 :1 :
$a:a'$	1,50:1,65	1,48:1,56	1,46:1,53	1,41:1,41
φ	96,8°	95,3°	94,1°	90°

Dabei ist:

α der Winkel zwischen den Basisvektoren,
d, a der Abstand nächster bzw. übernächster Nachbarn einer Schicht,
d', a' der Abstand nächster bzw. übernächster Nachbarn benachbarter Schichten,
φ der Winkel zwischen den Verbindungslinien nächster Nachbarn einer Schicht,
a' ist gleichzeitig die Gitterkonstante (in atomaren Einheiten).

schmale Bandüberlappung bei allen Schichtengittern dieses Typs vorkommen kann, oder ob sie auf die Nachbarschaft des kubischen Falles beschränkt ist. Insbesondere interessiert uns die Frage, wie die Überlappung einsetzt und wodurch sie bedingt ist.

Für die Rechnung behandeln wir nicht die Schichtengitter in ihrer tatsächlichen Gestalt, sondern betrachten ein etwas abgeändertes Gitter: Die Zackung innerhalb der Schichten (Winkel φ) wollen wir als rechtwinkelig voraussetzen. Wir folgen damit dem Beispeil von REITZ[3], der eine ähnliche Rechnung für die Fadengitter vom Selen-Typ angestellt

[1] MORITA, A.: Sci. Rep. Tôhoku Univ. I/**33**, 144 (1949).
[2] MASE, S.: J. Phys. Soc. Jap. **13**, 434 (1958).
[3] REITZ, J.R.: Phys. Rev. **105**, 1233 (1957).

hat. Man darf annehmen, daß diese eigenmächtige Abänderung des Gitterbaues physikalisch unwesentlich ist, dagegen wird die Rechnung dadurch stark vereinfacht.

Bevor wir uns den realen Schichtengittern zuwenden, werden wir erst ein zweidimensionales Modell studieren, das bereits viele charakteristische Züge sichtbar werden läßt, und für welches wir die Bandstruktur im ganzen Wellenzahlraum angeben können. Allerdings werden andere wesentliche Eigenschaften von dem Modell nicht wiedergegeben. Für das zweidimensionale Schichtengitter erwarten wir eine geringere Bandaufspaltung und damit weniger Abweichung von der Valenzstruktur als im dreidimensionalen Fall, weil hier jedes Gitteratom weniger Nachbarn und damit weniger Möglichkeiten zur Wechselwirkung hat.

II. Zweidimensionales Modell eines Schichtengitters

Ein naheliegendes Modell eines Schichtengitters im Zweidimensionalen ist das System von untereinander parallelen gezackten Ketten, wie es Fig. 1 zeigt. Das Gitter enthält zwei Atome in der Elementarzelle. Jede der beiden Atomarten bildet für sich ein rechtwinkeliges Gitter; wir wollen vom a- und b-Gitter sprechen. Das Modell umfaßt die beiden charakteristischen Grenzfälle des extremen Schichtengitters (Schichtenabstand sehr groß gegen Atomabstände innerhalb der Schicht) und des quadratischen Netzes (Schichtenabstand gleich Abstand übernächster Nachbarn innerhalb der Schicht). Da in dieser Betrachtung das quadratische Netz stets als Grenzfall eines Schichtengitters aufzufassen ist, sprechen wir besser von einem „fast quadratischen Netz" und meinen damit ein Gitter mit der Geometrie des quadratischen Netzes, aber der Symmetrie des Schichtengitters. Insbesondere ist also auch das fast quadratische Netz aufgebaut aus einem a- und einem b-Gitter, die in diesem Grenzfall ebenfalls beide quadratisch sind, aber eine um den Faktor $\sqrt{2}$ größere Gitterkonstante haben.

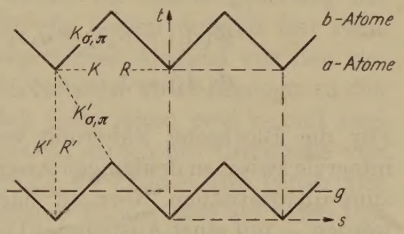

Fig. 1. Zweidimensionales Modell eines Schichtengitters

Das Schichtengitter ist gegenüber dem quadratischen Netz in Richtung der t-Achse auseinandergezogen, das reziproke Gitter also in Richtung der k_t-Achse zusammengedrückt. Als Koordinaten k_s, k_t des Wellenzahlraumes wählen wir die dimensionslosen Größen:

$$k_s = \mathfrak{k} \cdot \mathfrak{a}_s; \qquad k_t = \mathfrak{k} \cdot \mathfrak{a}_t,$$

wobei $\mathfrak{a}_s$, $\mathfrak{a}_t$ die Basisvektoren des Ortsraumes sind. Die erste Brillouinsche Zone ist also durch $-\pi < k_s, k_t \leqq \pi$ bestimmt. Es empfiehlt

sich, zur Abkürzung ein zweites Koordinatensystem k_x, k_y einzuführen:

$$k_s = k_x - k_y; \qquad k_t = k_x + k_y.$$

Das System k_x, k_y ist aber nur im Grenzfall des fast quadratischen Netzes rechtwinkelig.

Das Gitter enthält die Gleitspiegelachse g in Richtung der Schichten; sie bewirkt, wie HUND[4] gezeigt hat, den paarweisen Zusammenhang von Energiebändern auf der Geraden $k_s = \pi$, unabhängig von der benutzten Näherung. Das Gitter ist auch spiegelsymmetrisch zur t-Achse. Für $k_s = 0$ (Λ) ergeben sich so zwei Symmetriecharaktere Λ_1 und Λ_2, deren Funktionen bei der Spiegelung mit $+1$ und -1 multipliziert werden.

Wir treiben Blochsche Näherung mit s- und p-Funktionen, d.h. wir machen für die Wellenfunktion des Gitterelektrons den Ansatz:

$$\Phi = \sigma_a s_a + \sigma_b s_b + \xi_a x_a + \xi_b x_b + \eta_a y_a + \eta_b y_b.$$

Dabei sind $s_a, \ldots, y_b$ Blochsche Summen über die s-, p_x- und p_y-Eigenfunktionen der a- bzw. b-Atome, also von der Form:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathfrak{n}} \chi_\varphi(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_\mathfrak{n})\, e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{R}_\mathfrak{n}}.$$

Die symmetrisierten Funktionen auf der Achse $k_s = 0$ sind:

$$\Phi(\Lambda_1) = \sigma_a s_a + \sigma_b s_b + \lambda_a (x_a + y_a) + \lambda_b (x_b + y_b),$$

$$\Phi(\Lambda_2) = \lambda_a (x_a - y_a) + \lambda_b (x_b - y_b).$$

Für die Blochsche Näherung werden alle s-s- und p-p-Kopplungsintegrale zwischen denjenigen Atomen berücksichtigt, die beim Übergang zum quadratischen Netz zu nächsten oder übernächsten Nachbarn werden — mit einer Ausnahme: Das $x_a - y_b$-Kopplungsintegral zwischen verschiedenen Schichten wird vernachlässigt. (Zwischen den Atomen einer Schicht verschwindet es wegen der rechten Winkel.) Diese Vernachlässigung erscheint aber dadurch gerechtfertigt, daß das Integral in den beiden Grenzfällen exakt Null wird. Das einem Coulomb-Integral verwandte $x_a - y_a$-Integral, welches für das quadratische Netz aus Symmetriegründen verschwindet, lassen wir aus Bequemlichkeit weg. Man könnte seinen Einfluß für das extreme Schichtengitter leicht nachträglich abschätzen. Von den s-p-Kopplungsintegralen berücksichtigen wir nur diejenigen zwischen nächsten Nachbarn.

Innerhalb einer Schicht treten also folgende Kopplungsintegrale auf (Fig. 1):

[4] HUND, F.: Z. Physik **99**, 119 (1936).

Zwischen nächsten Nachbarn:

$$s-s\colon\ S<0;\quad \left.\begin{matrix} x-x\colon \\ y-y\colon \end{matrix}\right\} K_\sigma>0;\quad K_\pi<0;\quad \left.\begin{matrix} s-x\colon \\ s-y\colon \end{matrix}\right\} M>0.$$

Zwischen übernächsten Nachbarn:

$$s-s\colon\ T<0;\quad \left.\begin{matrix} x-x\colon \\ y-y\colon \end{matrix}\right\} K>0;\quad x-y\colon\ R<0.$$

Zu jedem dieser Integrale gibt es ein entsprechendes zwischen zwei benachbarten Schichten, das mit einem Strich gekennzeichnet ist. Es verschwindet für das extreme Schichtengitter und wird gleich dem ungestrichenen Integral für das fast quadratische Netz. Nur in dem letzteren Grenzfall sind also K'_σ und K'_π reine σ- bzw. π-Integrale.

Mit W und W_s bezeichnen wir die Summe aus der Energie des p- bzw. s-Zustandes eines einzelnen Atoms und den zugehörigen Coulomb-Integralen. Die Differenz $W-W_s$ möge Δ heißen. Wir wollen annehmen, daß der s-p-Termabstand eines einzelnen Atoms groß ist gegenüber den auftretenden Kopplungsintegralen. In erster Näherung werden wir daher den Einfluß der s-Funktion überhaupt vernachlässigen und ihn nachträglich nur linear in $1/\Delta$ berücksichtigen.

Von den sechs Energiebändern, welche die Säkulargleichung der Blochschen Näherung liefert, sind also die beiden unteren fast reine s-Bänder und durch einen großen energetischen Abstand von den vier oberen, fast reinen p-Bändern getrennt. Nehmen wir in Analogie zu den Elementen der fünften Gruppe an, daß jedes Atom zwei s- und zwei p-Elektronen in der äußeren Schale hat, so stehen pro Gitterzelle vier s- und vier p-Elektronen zur Verfügung. Es können also genau vier Bänder besetzt werden. Die beiden unteren Bänder sind auf jeden Fall voll besetzt und brauchen daher nicht mehr betrachtet zu werden. Es treten folgende Matrixelemente auf:

$$\begin{aligned}
&H_{s_a s_a} = W_s + 2T\cos(k_x-k_y) + 2T'\cos(k_x+k_y) && = A_s,\\
&H_{x_a x_a} = W + 2K\cos(k_x-k_y) + 2K'\cos(k_x+k_y) && = A,\\
&H_{s_a x_a} \approx 0,\\
&H_{x_a y_a} = 2R\cos(k_x-k_y) - 2R'\cos(k_x+k_y) && = C,\\
&H_{s_a s_b} e^{ik_x} = S(e^{ik_x}+e^{ik_y}) + S'(e^{-ik_x}+e^{-ik_y}) && = B_s,\\
&H_{x_a x_b} e^{ik_x} = K_\sigma e^{ik_x} + K_\pi e^{ik_y} + K'_\sigma e^{-ik_x} + K'_\pi e^{-ik_y} && = B_x,\\
&H_{s_a x_b} e^{ik_x} = -H_{x_a s_b} e^{ik_x} = M e^{ik_x} - M' e^{-ik_x} && = D_x,\\
&H_{x_a y_b} \approx 0.
\end{aligned}$$

Für die Punkte auf der Symmetrieachse Δ gilt:

$$\left(k_x = k_y = \frac{k_t}{2};\ B_x = B_y = B;\ D_x = D_y = D\right),$$

$$\Delta_1: \begin{vmatrix} A_s - E & B_s & 0 & D\sqrt{2} \\ B_s^* & A_s - E & -D^*\sqrt{2} & 0 \\ 0 & -D\sqrt{2} & A + C - E & B \\ D^*\sqrt{2} & 0 & B^* & A + C - E \end{vmatrix} = 0.$$

Daraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} E &\approx A + C \mp |B| + 2\frac{|D|^2}{\Delta} \\ &= W + 2(K + K' \cos k_t) + 2(R - R' \cos k_t) \mp \\ &\mp \sqrt{(K_\sigma + K_\pi)^2 + (K'_\sigma + K'_\pi)^2 + 2(K_\sigma + K_\pi)(K'_\sigma + K'_\pi)\cos k_t} + \\ &+ \frac{2}{\Delta}(M^2 + M'^2 - 2MM' \cos k_t). \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$\Delta_2: \begin{vmatrix} A - C - E & B \\ B^* & A - C - E \end{vmatrix} = 0.$$

Daraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} E = A - C \mp |B| &= W + 2(K + K' \cos k_t) - 2(R - R' \cos k_t) \mp \\ &\mp \sqrt{(K_\sigma + K_\pi)^2 + (K'_\sigma + K'_\pi)^2 + 2(K_\sigma + K_\pi)(K'_\sigma + K'_\pi)\cos k_t}. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Eine Abschätzung der p-p-Kopplungsintegrale für den Fall des Antimon-Gitters ist im Anhang gegeben. Die mit diesen Werten berechneten Energiebänder sind in den Fig. 2a, b, c gezeichnet und zwar für die beiden Grenzfälle (Fig. 2a, c) und für einen dem Antimon-Gitter entsprechenden Übergangsfall (Fig. 2b). Die Fig. 3 zeigt für zwei verschiedene Fälle qualitativ den Einfluß der s-Funktion auf die Energiebänder des Schichtengitters.

Auch für die anderen Punkte des Wellenzahlraumes läßt sich die Funktion $E(\mathfrak{k})$ mit den erwähnten Vernachlässigungen berechnen. Ohne Berücksichtigung der s-Funktion wird:

$$0 = \begin{vmatrix} A - E & B_x & C & 0 \\ B_x^* & A - E & 0 & C \\ C & 0 & A - E & B_y \\ 0 & C & B_y^* & A - E \end{vmatrix}$$

$$= (A - E)^4 - (A - E)^2\left(|B_x|^2 + |B_y|^2 + 2C^2\right) + |B_x B_y^* - C^2|^2.$$

Daraus folgt:

$$E = A \mp \sqrt{\frac{|B_x|^2 + |B_y|^2}{2} + C^2 \pm \sqrt{\left(\frac{|B_x|^2 - |B_y|^2}{2}\right)^2 + |B_x + B_y|^2 C^2}}. \quad (3)$$

Die beiden doppelten Vorzeichen sind unabhängig voneinander zu nehmen.

Man versteht die erhaltene Bandstruktur gut, wenn man sie sich, ausgehend von einem der beiden Grenzfälle, sukzessive aufgebaut denkt.

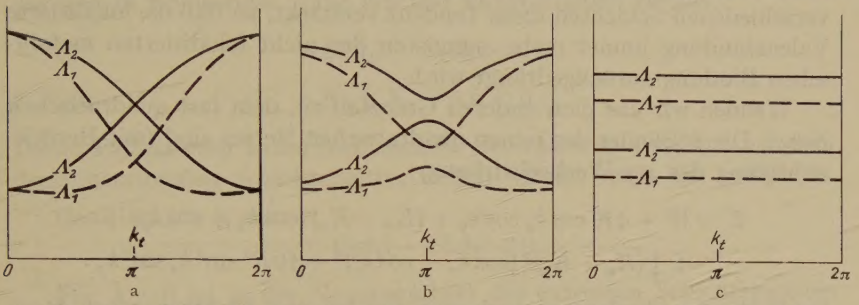

Fig. 2a—c. p-Bänder des zweidimensionalen Schichtengitters auf der Symmetrieachse Λ. a Fast quadratisches Netz, b Modell des Sb-Gitters, c extr. Schichtengitter

Betrachten wir zunächst den Grenzfall des extremen Schichtengitters! In gröbster Näherung berücksichtigen wir nur das größte Kopplungsintegral $K_\sigma > 0$:

$$E_{x,y} = W \mp K_\sigma .$$

Jeder der beiden p-Zustände eines Atoms spaltet auf in einen unteren bindenden und einen oberen lockernden Zustand, die durch die große Isolatorlücke $2K_\sigma$ voneinander getrennt sind. Die beiden bindenden Zustände sind besetzt, die beiden lockernden sind leer. Jedes Atom betätigt also zwei exakt lokalisierte Valenzen — wir haben das Modell eines idealen Valenzgitters, wie man es gewöhnlich durch die chemische Valenzstrichformel beschreibt. Als nächste Verfeinerung tritt das Integral $K_\pi < 0$ hinzu:

$$E_{x,y} = W \mp \sqrt{K_\sigma^2 + K_\pi^2 + 2K_\sigma K_\pi \cos k_s} .$$

Jeder der Zustände spaltet zu einem Bande auf, dessen Breite $2|K_\pi|$ jedoch schmal ist verglichen mit der Breite $2(K_\sigma + K_\pi)$ der Isolatorlücke. Es besteht immer noch eine deutliche Trennung zwischen Valenz- und Leitungsband.

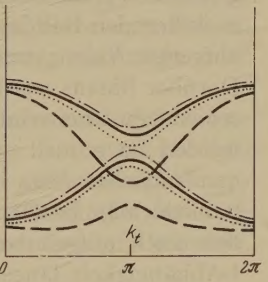

Fig. 3. Einfluß der s-Funktion auf die Λ_1-Bänder. — — — kein Einfluß ····· geringer, — · — · — starker Einfluß, ——— Λ_2-Bänder

In der dritten Stufe wird die x-y-Wechselwirkung berücksichtigt, die wegen der rechtwinkeligen Zacken nur über das Kopplungsintegral $R < 0$ zwischen übernächsten Nachbarn ins Spiel kommt. Nach Formel (3) wird:

$$E = W + 2K \cos k_s \mp$$

$$\mp \sqrt{K_\sigma^2 + K_\pi^2 + 2K_\sigma K_\pi \cos k_s + 4R^2 \cos^2 k_s \textcircled{\pm} 4(K_\sigma + K_\pi) R \cos k_s \cos \frac{k_s}{2}} .$$

Die x-y-Entartung ist damit aufgehoben, und die Bänder spalten noch weiter auf. (Bei $k_s = 0$ kommen sich Valenz- und Leitungsband am nächsten.) Der Abstand zwischen den beiden Bändern ist noch weiter reduziert, und man muß erwarten, daß die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Schichten diese Tendenz verstärkt, so daß die lokalisierte Valenzbindung immer mehr zugunsten der nicht lokalisierten metallischen Bindung zurückgedrängt wird.

Wenden wir uns dem anderen Grenzfall zu, dem fast quadratischen Netz! Die p-Bänder des reinen quadratischen Netzes sind (mit Berücksichtigung der x-y-Wechselwirkung):

$$E = W + 4K \cos k_x \cos k_y + (K_\sigma + K_\pi)(\cos k_x + \cos k_y) \mp$$
$$\mp \sqrt{(K_\sigma - K_\pi)^2 (\cos k_x - \cos k_y)^2 + 16 R^2 \sin^2 k_x \sin^2 k_y}\,.$$

Beide Bänder überlappen stark und sind bei zwei Elektronen pro Atom nur zur Hälfte besetzt. Wir haben also einen Leiter mit rein metallischer Bindung.

Beim Übergang vom quadratischen zum fast quadratischen Netz haben wir nur der veränderten Symmetrie Rechnung zu tragen. Die Bänder sind entsprechend der verkleinerten Periodizität im $\mathfrak{k}$-Raum außer mit dem Argument k_x, k_y noch mit $k_x - \pi$, $k_y - \pi$ aufzutragen (Fig. 2a), und die entstehenden Überschneidungen zwischen Bändern gleichen Symmetriecharakters sind aufzulösen. Die Überschneidung zwischen den Bändern Λ_1 und Λ_2 auf der Symmetrieachse Λ wird nicht aufgelöst; Valenz- und Leitungsband hängen dann in Punkten zusammen. Darüber hinaus werden auch noch weitere Bandüberlappungen in verschiedenen, aber relativ kleinen Gebieten des $\mathfrak{k}$-Raumes stattfinden, doch werden sie schnell verschwinden, wenn man sich nur etwas vom fast quadratischen Netz in Richtung auf das Schichtengitter entfernt. Der punktförmige Bandzusammenhang auf der Symmetrieachse wird schließlich auch aufgehoben, da ja für das extreme Schichtengitter keine $\mathfrak{k}$-Abhängigkeit längs der Symmetrieachse mehr besteht (Fig. 2c).

Der Abstand der beiden mittleren Energiebänder ist:

$$E(\Lambda_1) - E(\Lambda_2) = \begin{cases} 2\{(K_\sigma + K_\pi + K'_\sigma + K'_\pi) + 2(R - R')\} & \text{für} \quad k_t = 0 \\ 2\{(K_\sigma + K_\pi - K'_\sigma - K'_\pi) + 2(R + R')\} & \text{für} \quad k_t = \pi\,. \end{cases}$$

Beachten wir noch die Ungleichungen:

$$0 \leqq K'_\sigma \leqq K_\sigma; \qquad 0 \geqq K'_\pi \geqq K_\pi; \qquad 0 \geqq R' \geqq R; \qquad |K_\pi^{(\prime)}| < |K_\sigma^{(\prime)}|,$$

so läßt sich damit folgende Übersicht geben:

1. Fall: $\qquad K_\sigma + K_\pi + 2R > 0\,.$

Dann ist für $k_t = 0$:

$$E(\Lambda_1) - E(\Lambda_2) > 0\,.$$

Für $k_t = \pi$ ist in der Nachbarschaft des extremen Schichtengitters ebenfalls:

$$E(\Lambda_1) - E(\Lambda_2) > 0,$$

dagegen in genügender Nähe des fast quadratischen Netzes:

$$E(\Lambda_1) - E(\Lambda_2) < 0.$$

2. Fall: $$K_\sigma + K_\pi + 2R < 0.$$

Dieser Fall ist zwar kaum real, aber für den späteren Vergleich mit dem dreidimensionalen Schichtengitter wollen wir ihn doch mit aufführen.

Dann ist für $k_t = \pi$:

$$E(\Lambda_1) - E(\Lambda_2) < 0.$$

Für $k_t = 0$ ist in der Nachbarschaft des extremen Schichtengitters ebenfalls:

$$E(\Lambda_1) - E(\Lambda_2) < 0,$$

dagegen in genügender Nähe des fast quadratischen Netzes:

$$E(\Lambda_1) - E(\Lambda_2) > 0.$$

Wenn $E(\Lambda_1) - E(\Lambda_2)$ für $k_t = 0$ und $k_t = \pi$ das gleiche Vorzeichen hat, so besteht auf der Λ-Achse kein Bandzusammenhang; bindendes und lockerndes Band sind dann vollständig getrennt (Isolator). Wenn aber der Ausdruck an den beiden Stellen verschiedenes Vorzeichen hat, so hängen bindendes und lockerndes Band punktförmig zusammen oder überlappen in einem kleinen $\mathfrak{k}$-Bereich (Leiter).

Wir erhalten also das Ergebnis, daß das zweidimensionale Schichtengitter mit p-Elektronen in der Nachbarschaft des fast quadratischen Netzes stets ein Leiter und in der Nachbarschaft des extremen Schichtengitters stets ein Isolator ist. Wir werden sehen, daß wir für das dreidimensionale Schichtengitter zu einem etwas anderen Ergebnis kommen, obwohl sich die Überlegungen völlig entsprechen.

Wir haben ferner gesehen, daß der Ausdruck

$$Z_2 = K_\sigma + K_\pi + 2R$$

ein Maß ist für die Anwendbarkeit der Valenzstrichformel und der Beschreibung mit bindenden und lockernden Bändern: Je größer K_σ im Vergleich zu $|K_\pi + 2R|$ ist, desto größer ist der Bereich der Valenzstruktur. Für sehr großes Z_2 endet er erst in der Nachbarschaft des fast quadratischen Netzes, für sehr kleines Z_2 endet er bereits in der Nähe des extremen Schichtengitters. Unsere Abschätzungen der Kopplungsintegrale für das Antimongitter liefern (vgl. Anhang):

$$K_\sigma = 3{,}4; \qquad |K_\pi + 2R| = 1{,}9.$$

Es wird sich zeigen, daß der entsprechende Ausdruck Z_3 für den dreidimensionalen Fall erheblich kleiner ist als Z_2, so daß hier höchstens für extreme Schichtengitter noch von einer Valenzstruktur gesprochen werden kann.

Es sei noch bemerkt, daß für diese Betrachtungen die x-y-Kopplungsintegrale R und R' eine wesentliche Rolle spielen. Würde man sie vernachlässigen, so wären ohne Berücksichtigung der s-Funktion Λ_1 und Λ_2 entartet — man würde stets einen Isolator erhalten.

Der Einfluß der s-Funktion ist nun auch leicht zu übersehen (Fig. 3): Da nur die Bänder des Symmetriecharakters Λ_1 von ihr beeinflußt (angehoben) werden, wird beim Übergang vom extremen Schichtengitter zum fast quadratischen Netz die Überschneidung zwischen Λ_1 und Λ_2 später stattfinden als ohne s-Funktion. Der Bereich, in dem das Gitter ein Isolator ist, wird also erweitert.

III. Dreidimensionales Schichtengitter

Das Wismut-Gitter ist rhomboedrisch mit zwei Atomen in der Elementarzelle (a- und b-Atome), die im Grenzfall des fast kubischen Gitters je ein kubisch-flächenzentriertes Gitter bilden. Das Schichtengitter kann man sich aus diesem Grenzfall entstanden denken, indem man ein kubisches Gitter in Richtung einer Raumdiagonalen dehnt. Dabei bleibt die dreizählige Symmetrie um die Dehnungsachse erhalten. Wie schon im Zweidimensionalen wollen wir auch hier rechtwinkelig gezackte Schichten voraussetzen.

Das reziproke Gitter entsteht also aus einem kubisch-raumzentrierten Gitter, das in Richtung einer Raumdiagonalen zusammengedrückt ist (vgl. etwa (5), S. 57f). Zu den drei Basisvektoren $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3$ des Ortsraumes führen wir die drei dimensionslosen Koordinaten des Wellenzahlraumes ein:

$$k_1 = \mathfrak{k} \cdot \mathfrak{a}_1; \qquad k_2 = \mathfrak{k} \cdot \mathfrak{a}_2; \qquad k_3 = \mathfrak{k} \cdot \mathfrak{a}_3.$$

Manchmal ist es günstiger, ein anderes Koordinatensystem zu benutzen:

$$k_1 = k_y + k_z; \qquad k_2 = k_z + k_x; \qquad k_3 = k_x + k_y.$$

Die Koordinate k_t in Richtung der trigonalen Achse sei festgelegt durch:

$$k_x = k_y = k_z = \frac{k_t}{2}.$$

Das Gitter besitzt eine dreizählige Achse und drei Spiegelebenen durch diese Achse. Da es nicht möglich ist, auf ähnlich einfache Weise wie im Zweidimensionalen die Bandstruktur im ganzen $\mathfrak{k}$-Raum zu berechnen, beschränken wir uns von vornherein auf eine Symmetrieebene S des

reziproken Gitters, also etwa $k_x = k_y$ (Fig. 4). In dieser Ebene zerfallen die Bänder in zwei Symmetriecharaktere S_1 und S_2, und auf der trigonalen Achse $k_x = k_y = k_z$ (Λ) zerfallen sie in drei Symmetriecharaktere $\Lambda_1, \Lambda_2, {}^2\Lambda_3$.

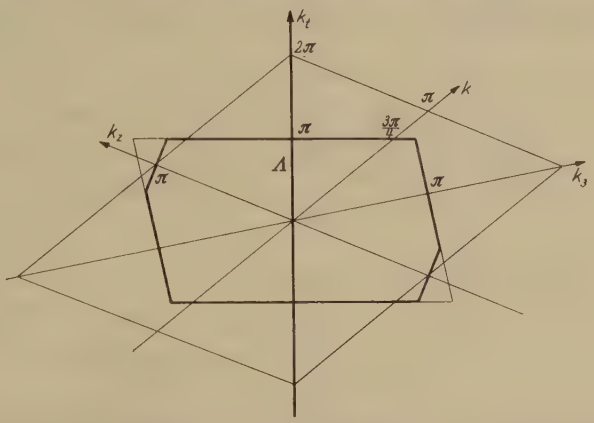

Fig. 4. Schnitt der ersten Brillouinschen Zone eines Schichtengitters mit der Symmetrieebene $k_x = k_y$ ($\equiv k$)

Für die Blochsche Näherung benutzen wir die Funktion:

$$\Phi = \sigma_a s_a + \sigma_b s_b + \xi_a x_a + \xi_b x_b + \eta_a y_a + \eta_b y_b + \zeta_a z_a + \zeta_b z_b .$$

Die Funktionen $s_a, \ldots, z_b$ haben dieselbe Bedeutung wie im zweidimensionalen Falle.

Die symmetrisierten Funktionen sind
für die Ebene $k_x = k_y$ (S):

$$\Phi(S_1) = \sigma_a s_a + \sigma_b s_b + \lambda_a (x_a + y_a) + \lambda_b (x_b + y_b) + \zeta_a z_a + \zeta_b z_b ,$$
$$\Phi(S_2) = \lambda_a (x_a - y_a) + \lambda_b (x_b - y_b)$$

und für die trigonale Achse $k_x = k_y = k_z$ (Λ):

$$\Phi(\Lambda_1) = \sigma_a s_a + \sigma_b s_b + \lambda_a (x_a + y_a + z_a) + \lambda_b (x_b + y_b + z_b) ,$$
$$\Phi({}^2\Lambda_3) = \begin{cases} \lambda_a (x_a - y_a) + \lambda_b (x_b - y_b) \\ \mu_a (x_a + y_a - 2 z_a) + \mu_b (x_b + y_b - 2 z_b) . \end{cases}$$

Der Symmetriecharakter Λ_2 ist in dem obigen Ansatz für Φ nicht enthalten.

Die Blochsche Näherung für das dreidimensionale Schichtengitter können wir fast wörtlich vom zweidimensionalen übernehmen, da wir hier dieselben Voraussetzungen und Vernachlässigungen machen und dieselben Bezeichnungen verwenden. Es tritt hier lediglich ein weiteres p-p-Kopplungsintegral $K_2 < 0$ zwischen übernächsten Nachbarn einer

Schicht auf. Das Integral $K>0$ des zweidimensionalen Falles wollen wir jetzt K_1 nennen. Wir erhalten natürlich zwei Energiebänder mehr, im ganzen also acht Bänder, von denen fünf mit Elektronen besetzt werden können. Die beiden untersten, fast reinen s-Bänder lassen wir aus den folgenden Betrachtungen wieder heraus. Die Matrixelemente sind:

$$\begin{aligned}
H_{s_a s_a} &= W_s + 2T\{\cos(k_x-k_y)+\cos(k_y-k_z)+\cos(k_z-k_x)\}+ \\
&\quad + 2T'\{\cos(k_x+k_y)+\cos(k_y+k_z)+\cos(k_z+k_x)\} && = A_s,\\
H_{x_a x_a} &= W_s + 2K_1\{\cos(k_x-k_y)+\cos(k_z-k_x)\}+2K_2\cos(k_y-k_z)+ \\
&\quad + 2K_1'\{\cos(k_x+k_y)+\cos(k_z+k_x)\}+2K_2'\cos(k_y+k_z) && = A_x,\\
H_{s_a x_a} &\approx 0 \\
H_{x_a y_a} &= 2R\cos(k_x-k_y)-2R'\cos(k_x+k_y) && = C_z\\
H_{s_a s_b}\cdot e^{i(k_x+k_y+k_z)} &= S(e^{ik_x}+e^{ik_y}+e^{ik_z})+ \\
&\quad + S'(e^{-ik_x}+e^{-ik_y}+e^{-ik_z}) && = B_s,\\
H_{x_a x_b}\cdot e^{i(k_x+k_y+k_z)} &= K_\sigma e^{ik_x}+K_\pi(e^{ik_y}+e^{ik_z})+ \\
&\quad + K_\sigma' e^{-ik_x}+K_\pi'(e^{-ik_y}+e^{-ik_z}) && = B_x,\\
H_{s_a x_b}\cdot e^{i(k_x+k_y+k_z)} &= -H_{x_a s_b}\cdot e^{i(k_x+k_y+k_z)} = M e^{ik_x}-M' e^{-ik_x} && = D_x,\\
H_{x_a y_b} &\approx 0.
\end{aligned}$$

Da wir uns auf die Ebene $k_x=k_y\equiv k$ beschränken, ist:

$$A_x = A_y \equiv A\,;\ldots;\ D_x = D_y \equiv D.$$

Für die Punkte der trigonalen Achse folgt:

$$\Delta_1:\quad \begin{vmatrix} A_s-E & B_s & 0 & D\sqrt{3} \\ B_s^* & A_s-E & -D^*\sqrt{3} & 0 \\ 0 & -D\sqrt{3} & A+2C-E & B \\ D^*\sqrt{3} & 0 & B^* & A+2C-E \end{vmatrix} = 0.$$

Daraus folgt:

$$\left.\begin{aligned}
E &\approx A+2C\mp|B|+3\frac{|D|^2}{\Delta} \\
&= W+4(K_1+K_1'\cos k_t)+2(K_2+K_2'\cos k_t)+4(R-R'\cos k_t)\mp \\
&\quad \mp\sqrt{(K_\sigma+2K_\pi)^2+(K_\sigma'+2K_\pi')^2+2(K_\sigma+2K_\pi)(K_\sigma'+2K_\pi')\cos k_t}+ \\
&\quad +\frac{3}{\Delta}(M^2+M'^2-2MM'\cos k_t).
\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

$$^2\Delta_3:\quad \begin{vmatrix} A-C-E & B \\ B^* & A-C-E \end{vmatrix} = 0.$$

Daraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} E &= A - C \mp |B| \\ &= W + 4(K_1 + K_1' \cos k_t) + 2(K_2 + K_2' \cos k_t) - 2(R - R' \cos k_t) \mp \\ &\mp \sqrt{(K_\sigma + 2K_\pi)^2 + (K_\sigma' + 2K_\pi')^2 + 2(K_\sigma + 2K_\pi)(K_\sigma' + 2K_\pi') \cos k_t}. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

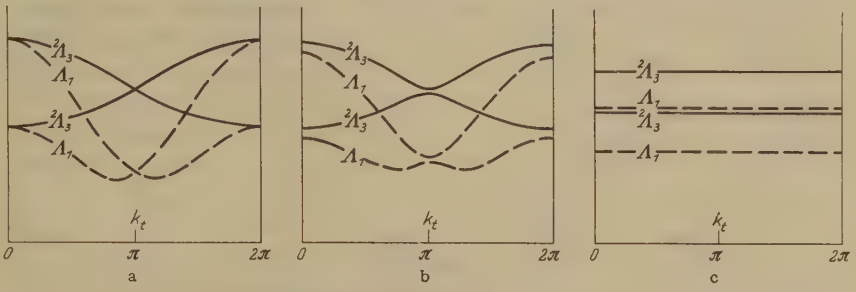

Fig. 5a—c. p-Bänder des dreidimensionalen Schichtengitters auf der trig. Achse A. a Fast kubisches Gitter, b Sb-Gitter, c extr. Schichtengitter

Die Fig. 5a, b, c zeigen, ohne die s-Funktion zu berücksichtigen, den Verlauf der Energiebänder längs der trigonalen Achse für die beiden Grenzfälle (Fig. 5a, c) und für ein reales Schichtengitter (Fig. 5b). In der Fig. 6 sind zwei verschieden starke Einflüsse der s-Funktion dargestellt. Für alle Punkte der Ebene $k_x = k_y(S)$ läßt sich der Symmetriecharakter S_2 sofort abspalten:

$$S_2: \quad \begin{vmatrix} A - C_z - E & B \\ B^* & A - C_z - E \end{vmatrix} = 0.$$

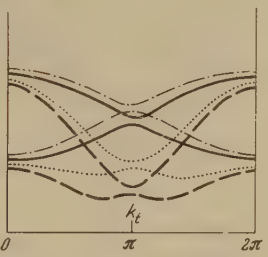

Fig. 6. Einfluß der s-Funktion auf die A_1-Bänder. — — — kein Einfluß ····· geringer, — · — · — starker Einfluß, ——— $^2A_3$-Bänder

Daraus folgt:

$$E = A - C_z \mp |B|. \quad (6)$$

Für den Symmetriecharakter S_1 ergibt sich (ohne s-Funktion):

$$S_1: \quad \begin{vmatrix} A + C_z - E & B & C\sqrt{2} & 0 \\ B^* & A + C_z - E & 0 & C\sqrt{2} \\ C\sqrt{2} & 0 & A_z - E & B_z \\ 0 & C\sqrt{2} & B_z^* & A_z - E \end{vmatrix} = 0. \quad (7)$$

Die Punkte $k = 0$; $k_z = \pi$ und $k = -k_z = \pi/2$ haben eine höhere Symmetrie, so daß hier die Determinante zerfällt. In unserer Näherung zerfällt die Determinante außerdem für die Punkte, in denen $C = 2R \times \cos(k - k_z) - 2R' \cos(k + k_z)$ verschwindet, also für $k = 0$; $k_z = \pi/2$ und

$k=\pi/2$; $k_z=0$. Auf den Achsen $k=0$ und $k_z=0$ ist: $C=2(R-R')\cos k_z$ bzw. $C=2(R-R')\cos k$. In der Nähe des fast kubischen Falles ist C in diesen Punkten eine kleine Größe, so daß die Determinante „fast" zerfällt. Fassen wir zusammen: In der Ebene $k_x=k_y$ sind zwei Energiebänder genau bekannt (S_2). Die vier restlichen Bänder des Symmetriecharakters S_1 sind genau bekannt auf der trigonalen Achse und in vier weiteren Punkten. In der Nähe des fast kubischen Grenzfalles sind sie außerdem leidlich bekannt längs der Achsen $k=0$ und $k_z=0$.

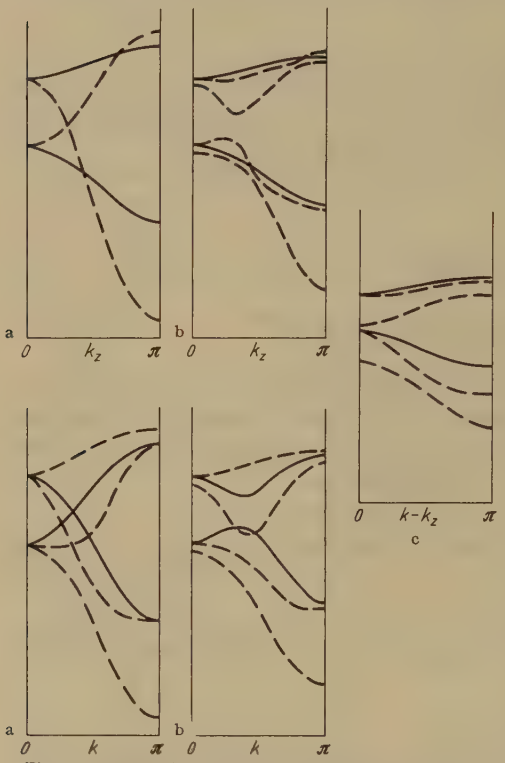

Fig. 7a—c. p-Bänder des dreidimensionalen Schichtengitters in Richtung $k=0$ (oben) und $k_z=0$ (unten). – – – S_1-Bänder, ——— S_2-Bänder. a Fast kubisches Gitter, b Sb-Gitter, c extr. Schichtengitter

Die Fig. 7a, b, c zeigen den Verlauf der $E(\mathfrak{k})$-Kurven auf den Geraden $k=0$ und $k_z=0$ für drei verschiedene Fälle. Zeichnet man die Energiekurven auch noch für andere Geraden der Symmetrieebene, so kann man daraus Linien konstanter Energie konstruieren. Die Fig. 8 zeigt diese Linien für das Antimon-Gitter in der Nähe der Besetzungsgrenze für das dritte und vierte Band (Defektelektronen bzw. Elektronen). Die Kurven für das dritte Band sind zum größten Teil durch den Symmetriecharakter S_2 bestimmt und darum zuverlässiger als die Kurven für das vierte Band. Die Fermi-Fläche dürfte etwa zwischen den gezeichneten Fällen 3 und 4 liegen.

Man kann sich wieder die erhaltene Bandstruktur aufgebaut denken, indem man vom idealen Valenzgitter ausgeht und den Einfluß der hinzutretenden Kopplungsintegrale untersucht. Die Überlegungen verlaufen ebenso wie für das zweidimensionale Schichtengitter. Es zeigen sich aber zwei wesentliche Unterschiede:

Erstens tritt an die Stelle von $Z_2=K_\sigma+K_\pi+2R$ die Größe

$$Z_3=K_\sigma+2K_\pi+3R,$$

die wegen $K_\sigma > 0$; K_π, $R < 0$ erheblich kleiner ist als Z_2. Mit den abgeschätzten Werten aus dem Anhang wird:

$$K_\sigma = |2K_\pi + 3R| = 3{,}4, \quad \text{also} \quad Z_3 \approx 0.$$

Das bedeutet, daß die Zustände des Gitters viel stärker zu Bändern aufspalten als im zweidimensionalen Falle und daher die Beschreibung durch ein bindendes und ein lockerndes Band hier allenfalls noch für das extreme Schichtengitter erlaubt ist.

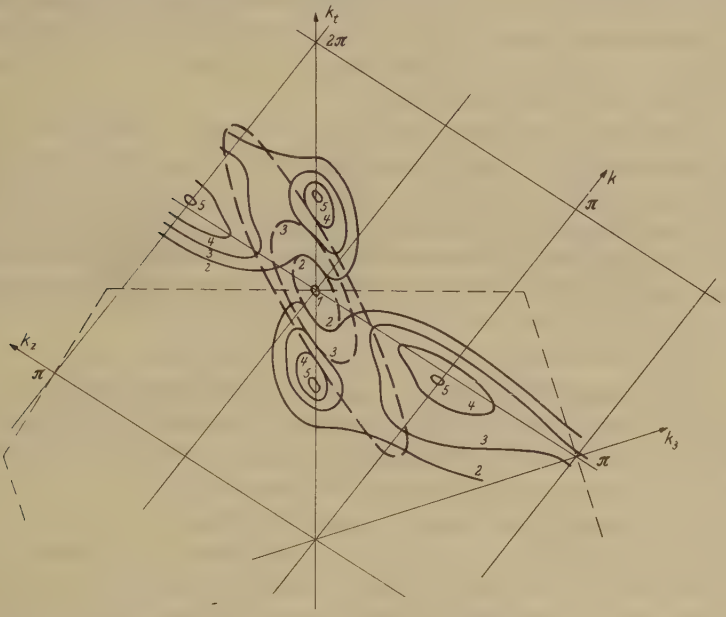

Fig. 8. Schnitt der Energieflächen des 3. und 4. Bandes mit der Ebene $k_x = k_y$. – – – Energieflächen des 3. Bandes, ——— Energieflächen des 4. Bandes

Zweitens kann auf der trigonalen Achse statt des punktförmigen Bandzusammenhanges im Zweidimensionalen sogar eine Überlappung des dritten und vierten Bandes stattfinden, da hier an Stelle der einfachen Bänder vom Symmetriecharakter Λ_2 die entarteten Bänder vom Symmetriecharakter ${}^2\Lambda_3$ auftreten. Das bedeutet: Falls $K_\sigma + 2K_\pi + 3R < 0$ ist (was im Gegensatz zum zweidimensionalen Falle durchaus sein kann), so ist selbst das extreme Schichtengitter noch ein Leiter. Für $K_\sigma + 2K_\pi + 3R > 0$ haben wir dagegen wie im Zweidimensionalen einen Leiter in der Nähe des fast kubischen Falles und einen Isolator in der Nachbarschaft des extremen Schichtengitters.

Die Abweichung der Schichtengitter von der Valenzstruktur wird also durch die Integrale K_π, K'_π, R, R' bestimmt; die schmale Bandüberlappung auf der trigonalen Achse dagegen allein durch die Integrale R, R'

(allgemeiner: durch die x-y-Wechselwirkung). Die s-Funktion hat denselben Einfluß wie im Zweidimensionalen: Sie hebt die Bänder des Symmetriecharakters A_1 und begünstigt daher die Isolatoreigenschaft (Fig. 6).

Den zweiten Grenzfall, das fast kubische Gitter, hat MORITA[1] bereits ausführlich behandelt.

Die Form der Energieflächen, wie sie in Fig. 8 gezeichnet sind, darf natürlich nicht wörtlich genommen werden, wenngleich man aus dem bereits erwähnten Grunde den dargestellten Energieflächen des dritten Bandes mehr trauen darf als denen des vierten Bandes. Es hieße auch das Einelektronenmodell überbewerten, wollte man etwa quantitative Ergebnisse, wie effektive Massen erwarten. Dagegen dürften folgende Ergebnisse reale Bedeutung haben:

1. Auf und in der Nähe der trigonalen Achse ist die Überlappung eines nahezu gefüllten und eines nahezu leeren Bandes besonders wahrscheinlich. Auch die Geraden $k_z = 0$ und $k + k_z = 0$ kommen hierfür in Frage, sowie im fast kubischen Fall die Gerade $k = 0$. Ausgehend von der Näherung mit freien Elektronen findet JONES[5] im Valenzband Defektelektronen bei $k = k_z = 0$ und $\pi/2$ und im Leitungsband Elektronen bei $k = 0$; $k_z = \pi$ und bei $k = -k_z = \pi/2$.

2. Die Form der Überlappung ist stark anisotrop.

3. Die schmale Bandüberlappung ist nicht auf die Nachbarschaft des fast kubischen Falles beschränkt, sondern kann sogar beim extremen Schichtengitter auftreten. Allerdings ist die Anisotropie der Überlappung für den fast kubischen Fall am stärksten.

4. Die Fermi-Fläche ist nicht, auch nicht in erster Näherung, eine Fläche zweiter Ordnung. Hierauf hat bereits MORITA[1] hingewiesen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß es noch nicht gelungen ist, alle elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Wismut durch ein einziges Modell mit effektiven Massen zu beschreiben. Magnetische Widerstandsänderung und Hall-Effekt einerseits[6] und de-Haas-Effekt andererseits[7] liefern verschiedene effektive Massen.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und deren stete Förderung habe ich Herrn Professor F. HUND sehr zu danken.

Anhang: Abschätzung der auftretenden p-p-Kopplungsintegrale

SLATER[8] hat Regeln angegeben, mit deren Hilfe genäherte Ausdrücke für die Eigenfunktionen von Elektronen höherer Atome konstruiert werden können. Die Winkelanteile sind die gleichen wie beim Wasserstoffatom und die Radialanteile

[5] JONES, H.: The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals. Amsterdam 1960.

[6] ABELES, B., and S. MEIBOOM: Phys. Rev. **101**, 544 (1946).

[7] SHOENBERG, D.: Proc. Roy. Soc. **170**, 341 (1939).

[8] SLATER, J.C.: Phys. Rev. **36**, 57 (1930).

knotenlose Funktionen der Form:

$$r^{n'-1}e^{-\alpha r} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{Z'}{n'} \quad \text{(in atomaren Einheiten)}.$$

Dabei ist Z' die effektive Kernladungszahl und n' die effektive Hauptquantenzahl.

Eine Rechnung mit diesen Funktionen kann natürlich nichts mehr sein als eine grobe Abschätzung. In unserem Falle besteht aber eine gewisse Berechtigung, die Slaterschen Funktionen zu verwenden, da wir nur Integrale zwischen gleichartigen Funktionen und gleichen Atomen berechnen und vergleichen. Außerdem interessiert uns nur die relative Größe der Integrale; der einzige freie Parameter ist der Abstand der Atome.

Nach den Slaterschen Regeln ergibt sich für die $5p$-Elektronen von Antimon:

$$n' = 4; \qquad Z' = 6{,}3; \qquad \text{also } \alpha = 1{,}58.$$

Daraus folgt:

$$\psi_\sigma = \sqrt{\frac{\alpha^9}{105\pi}}\, r^3 e^{-\alpha r}\cos\vartheta; \qquad \psi_\pi = \sqrt{\frac{\alpha^9}{105\pi}}\, r^3 e^{-\alpha r}\sin\vartheta\cos\varphi.$$

Die Integration läßt sich in elliptischen Koordinaten durchführen und liefert die beiden Funktionen: $K_\sigma(\alpha R)$ und $K_\pi(\alpha R)$. Es kommen vier verschiedene Atomabstände R vor: d, d', a, a' (Tabelle). Wenn wir die Winkelabweichung vom kubischen Gitter vernachlässigen, so ergibt sich daraus für die Kopplungsintegrale (in einer willkürlichen Einheit, die etwa 1 eV ist):

$$K_\sigma = K_\sigma(\alpha d) = 3{,}4 \qquad K_\pi = K_\pi(\alpha d) = -1{,}1$$
$$K'_\sigma = K_\sigma(\alpha d') = 2{,}3 \qquad K'_\pi = K_\pi(\alpha d') = -0{,}5$$
$$K_1 = \tfrac{1}{2}\{K_\sigma(\alpha a) + K_\pi(\alpha a)\} = 0{,}3 \qquad K_2 = K_\pi(\alpha a) = -0{,}1$$
$$K'_1 = \tfrac{1}{2}\{K_\sigma(\alpha a') + K_\pi(\alpha a')\} = 0{,}2 \qquad K'_2 = K_\pi(\alpha a') = -0{,}07$$
$$R = -\tfrac{1}{2}\{K_\sigma(\alpha a) - K_\pi(\alpha a)\} = -0{,}4$$
$$R' = -\tfrac{1}{2}\{K_\sigma(\alpha a') - K_\pi(\alpha a')\} = -0{,}3.$$

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Lebenslauf

Ernst Behrens wurde am 10. 11. 1931 in Piräus (Griechenland) geboren. Er besuchte die höhere Schule in Mühldorf (Oberbayern) und in Soest (Westfalen), wo er 1951 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend studierte er Physik, Mathematik und Chemie an den Universitäten Göttingen und Zürich. Im Zweiten Physikalischen Institut in Göttingen fertigte er eine Staatsexamens- und Diplomarbeit an und bestand im Sommer 1957 die Prüfung für das höhere Lehramt. Im gleichen Jahre legte er die Diplomprüfung ab. Seit 1958 arbeitet er am Institut für Theoretische Physik in Göttingen.